

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 B01D 69/10, 71/48, D21H 13/24	A1	(11) 国際公開番号 WO00/09246 (43) 国際公開日 2000年2月24日 (24.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03594 (22) 国際出願日 1998年8月12日 (12.08.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三木特種製紙株式会社 (MIKI TOKUSHU PAPER MFG. CO., LTD.) [JP/JP] 〒799-0101 愛媛県川之江市川之江町156番地 Ehime, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 三木輝久(MIKI, Teruhisa) [JP/JP] 高津直哉(KOZU, Naoya) [JP/JP] 〒799-0101 愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特種製紙株式会社内 Ehime, (JP) 篠木孝典(SHINOKI, Takanori) [JP/JP] 〒533-0033 大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目 18番地31号 新星和新大阪ビル 三木特種製紙株式会社 大阪営業所内 Osaka, (JP) 宮城明夫(MIYAGI, Akio) [JP/JP] 〒799-0101 愛媛県川之江市川之江町121番地 三木特種加工紙株式会社内 Ehime, (JP)	(74) 代理人 弁理士 青山 葵, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: SUPPORT FOR SEMIPERMEABLE MEMBRANE

(54) 発明の名称 半透膜支持体

(57) Abstract

A nonwoven fabric having an average breaking length in each of the machine and the transverse directions at 5 % elongation of 4.0 km or longer and an air permeability of 0.2 to 10.0 cc/cm².sec; and a semipermeable-membrane support comprising the nonwoven fabric. The nonwoven fabric can be produced by using polyester-based fibers preferably having a birefringence (Δn) of 0.170 or higher and a heat contraction stress at 200 °C of 0.10 to 0.60 g/d and heat-fusible binder fibers to form a web and hot-pressing it.

5%伸長時の縦方向及び横方向の裂断長の平均値が4.0km以上で且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒の不織布、該不織布を使用した半透膜支持体を提供するものであり、該不織布は、好ましくは複屈折(△n)が0.170以上で且つ200°Cにおける熱収縮応力が0.10~0.60g/dであるポリエステル主体繊維と熱融着性バインダー繊維を用いてウェブをつくり、それを加熱加圧処理して製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	シエヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴー
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダッド・トバゴ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジエール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴースラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

半透膜支持体

発明の属する技術分野

本発明は半透膜支持体およびその製造方法、並びに該半透膜支持体を有する半透膜に関する。

従来の技術

海水の淡水化、廃水処理、食品の濃縮、バクテリア、酵母、ウイルスなどの微生物の分離、血液濾過などの医療用、半導体洗浄用の超純水の製造をはじめとして、多くの分野で半透膜が広く用いられている。

半透膜は一般に合成重合体から形成されており、膜単体では機械的強度に劣るため、不織布や織布などの繊維基材を支持体として用い、その上に合成重合体を含む製膜液を流延し、製膜することによって製造されている。

半透膜のうちでも、特に限外濾過や逆浸透などのような超精密濾過に用いられる半透膜は、100気圧近い高圧下で使用されることがあり、その場合には膜を補強する支持体に対しては高圧下でも破断しない高い強度と共に、伸びなどのない寸法安定性が要求される。従来は、そのような要求に対処するために、支持体の目付(坪量)を高くする方法が一般に採用されているが、コストの上昇や濾過効率の低下などの問題がある。

半透膜による濾過速度を向上させるには、膜および支持体の孔径を大きくすればよいが、膜の孔径や厚さは、半透膜の用途や使用態様における要求によって必然的に決まることが多く、そのため一般に支持体の孔径のみが可変である。しかしながら、支持体の孔径を大きくすると、支持体上に重合体を含む製膜液を流延した時に裏抜けなどが生じ、次の凝固工程で支持体の表裏両面に同時に膜が形成されて、ピンホールなどの欠陥を有する膜が形成されてしまうという欠点がある。一方、支持体の孔径を小さくすると、半透膜の濾過速度が低下し、しかも半透膜の製造時に製膜液が支持体内に十分に浸透しないために膜と支持体との間の接着が不十分になり、濾過時の加圧や洗浄時の負圧などに対する耐久性が不足し、支

持体からの膜の剥離、膜の破損などが生じ易い。

さらに、半透膜自体は一般に極めて薄い膜であるため、支持体表面が不均一であると、膜表面にもその不均一性がそのまま現れて膜に凹凸が形成され、濾過する液体がその凹部に集中するが多くなって、有効濾過面積の減少、汚染物質の凹部への集積などの問題が生ずる。

そこで、半透膜における上記した問題の解決を目的として、従来からいくつかの提案がなされている。例えば、表面に突起を有するガイドロールなどを用いて半透膜支持体を巻き取ることによって、支持体の膜形成面に凹状のくぼみを形成するか又は支持体を貫通する小孔を形成し、該凹状のくぼみ又は貫通小孔への膜成分の投錨効果によって膜と支持体との付着性の向上をはかるようにした半透膜支持体が知られている(特開昭61-15705号公報)。しかしながら、この半透膜支持体の場合は、支持体に形成した前記のくぼみや貫通小孔への膜の投錨効果が十分ではないために支持体への膜の付着強度がそれほど高くない。しかも、支持体の膜形成面にくぼみを形成したり支持体に貫通小孔を形成したことによって、その表面に形成される膜自体にも凹部が形成され、上記したような、濾過液体の凹部への集中による有効濾過面積の減少、汚染物質の膜凹部への集積などが発生し易い。また、支持体に貫通小孔を設けたものでは、製膜液の裏抜けによるピンホールの発生などの問題もある。

また、別の従来技術としては、支持体への膜の付着性の向上、製膜液の裏抜けなどによるピンホールの発生防止、機械的特性の向上などを目的として、通気度が5～50cc/cm²・秒未満の低密度乾式ウェブ層と通気度が0.1cc/cm²・秒以上で5cc/cm²・秒未満の高密度湿式ウェブ層からなる二層構造の不織布により形成した半透膜支持体が提案されている(特公平5-35009号公報)。しかしながら、この半透膜支持体は、膜と接触する面が粗い乾式ウェブ(不織布)であるため、平滑な膜面を形成することが困難であり、広い有効濾過面積を確保できない。また別の技術として、太い纖維を使用した表面粗度の大きな表面層と、細い纖維を使用し、緻密な構造を有する裏面層との二重構造からなる分離膜支持体も提案されている(特公平4-21526号公報)。該公報に記載の技術も製膜

表面が粗雑であり、裏面が緻密すぎるため分離膜樹脂との接着性、濾過速度の低下を生じ易い。

さらに、機械的強度および水透過率の向上を目的として、ポリエスチル不織布からなる支持体基材をコロナ放電処理した後、水を振り撒き、5～10秒以内にポリスルホンなどの多孔性支持体溶液をキャスティングして支持層膜を作製し、その上にポリアミド系薄膜を形成して半透膜を製造する方法が提案されている（特開平8-25539号公報）。しかしながら、この方法による場合は、半透膜を形成させるための支持体として、コロナ放電処理、水の散布および多孔性支持体層の形成という多段処理を施したもの要用いる必要があり、そのため工程が繁雑であるという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

したがって、本発明の目的は、半透膜との接着性に優れていて半透膜の支持体からも剥離や破損が生じず、寸法安定性に優れていて高圧濾過などに用いた場合にも膜の剥離や破損などが発生せず、濾過速度が大きくても膜を安定して支持することができ、表面平滑性に優れていて凹凸のない均一で平滑な膜を形成することができ、しかも製膜液の裏抜けが生じずピンホールのない膜を形成することのできる、品質の高い半透膜支持体を提供することである。

さらに、本発明の目的は、上記した特性を備える半透膜支持体の製造方法、該半透膜支持体を有する半透膜を提供することである。

課題を解決するための手段

本発明は、5%伸長時の縦方向(MD)および横方向(CD)の裂断長の平均値が4.0km以上であり且つ通気度が0.2～10.0cc/cm²・秒である不織布からなることを特徴とする半透膜支持体に関する。

さらに、本発明は、半透膜支持体の製造方法であって、複屈折(Δn)が0.170以上であり且つ200°Cにおける熱収縮応力が0.10～0.60g/dであるポリエスチル繊維と熱融着性バインダー繊維を70:30～30:70の重量比で含有する原料を用いて抄造を行って単層の抄造ウエブを形成した後、前記の単層の抄造ウエブをそのまま用いるか又は前記の抄造ウエブの層を少なくとも有

する積層ウエブを形成して、前記の抄造ウエブまたは積層ウエブを加熱加圧処理して纖維同士を結合させるか;或いは前記の単層の抄造ウエブを加熱加圧処理して纖維同士を結合させた後にそれに前記単層の抄造ウエブまたは他の纖維ウエブを積層して加熱加圧処理を行って一体化させる、ことを特徴とする半透膜支持体の製造方法を提供する。

本発明の不織布は半透膜支持体に特に適しているが、その用途にのみ使用されなければならないということを意図するものではなく、他の用途にも適宜適用可能である。

従って、ここに本発明は 5 %伸長時の縦方向(MD)および横方向(CD)の裂断長の平均値が 4. 0 km 以上であり且つ通気度が 0. 2 ~ 10. 0 cc/cm²・秒である不織布および下記する態様から構成される不織布を包含するものである。

さらに、本発明は、上記した半透膜支持体の一方の面に形成した半透性の膜を有する支持体付き半透膜を包含する。

上記のように、本発明の半透膜支持体は、5 %伸長時の縦方向(MD)および横方向(CD)の裂断長の平均値が 4. 0 km 以上であり且つ通気度が 0. 2 ~ 10. 0 cc/cm²・秒である不織布からなっている。

本発明者らは、半透膜支持体の開発を行うに当たって、半透膜に用いられる支持体においては、その破断伸度の値よりもむしろ数%伸長時の応力、すなわち 5 %伸長時の応力が半透膜支持体の寸法安定性にとって極めて重要な要件となるということを見出した。そして、特に半透膜支持体を構成する不織布の 5 %伸長時の縦方向(MD)および横方向(CD)の裂断長の平均値[以下「平均裂断長(5 %伸長時)」という]が 4. 0 km 以上であることが半透膜支持体の寸法安定性の点から極めて重要であるという知見を得た。

そのため、本発明の半透膜支持体では、その平均裂断長(5 %伸長時)が、上記のように 4. 0 km 以上であることが必要である。半透膜支持体の平均裂断長(5 %伸長時)が 4. 0 km 未満であると、半透膜支持体の寸法安定性が低下して、濾過時に半透膜に加えられる圧力や半透膜洗浄時の負圧などによって支持体が伸び易くなり、支持体からの膜の剥離や膜の破損、半透膜の孔径の拡大や変形などに

による濾過機能の低下などを生ずる。本発明の半透膜支持体においては、その平均裂断長(5%伸長時)が4.3km以上、より好ましくは5.0km以上であることが、寸法安定性、膜支持能、半透膜の濾過性能などの点から望ましい。

ここで、本明細書でいう、裂断長とは、JIS P 8113(1976)に準拠して測定した値をいい、不織布試料の坪量や幅などに左右されない不織布自体の抗張力を示す指標である。そして、本発明の半透膜支持体に用いる不織布の「平均裂断長(5%伸長時)」は、以下の実施例に詳述する方法で求められる。

ポリエステル纖維を主体とする従来の衣料用不織布や産業資材用の不織布では、本明細書に記載した方法で測定した平均裂断長(5%伸長時)が、通常3.8km以下であり、かかる点から、本発明の半透膜支持体を構成する不織布は、従来一般に用いられていないような、高い平均裂断長(5%伸長時)を有している点に大きな特徴がある。

さらに、本発明の半透膜支持体は、その通気度が上記のように0.2~10.0cc/cm²・秒の範囲内であることが必要であり、1.0~5.0cc/cm²・秒、より好ましくは1.5~5cc/cm²・秒であることが望ましい。半透膜支持体を構成する不織布の通気度が0.2cc/cm²・秒未満であると、半透膜を形成するための製膜液が低濃度、低粘度であっても、不織布中に充分に浸透せず、膜が不織布に強固に接着しなくなる。一方、不織布の通気度が10.0cc/cm²・秒を超えると、膜を形成するための製膜液が高濃度、高粘度であっても、不織布の裏面にまで滲出し易くなり(裏抜けが生じやすくなり)、その際に不織布の空隙内に存在する空気を巻き込んで膜構造にピンホールが発生し易くなる。ピンホールの発生は、半透膜における分離能の低下および耐久性の低下をもたらす。

ここで、本明細書でいう不織布の通気度は、JIS L 1079(1966)に準拠して測定した値をいい、その詳細については以下の実施例の項に記載するところである。

本発明の半透膜支持体は、平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である不織布からなるものである限り、不織布を構成する纖維の種類や不織布の製造方法などは特に制限されない。

そのうちでも、本発明では、半透膜支持体用の不織布における基本骨格を形成する主体繊維として、複屈折(Δn)が0.170以上であり、かつ200°Cにおける熱収縮応力[以下「熱収縮応力(200°C)」という]が0.10~0.60g/d(グラム/デニール)であるポリエステル繊維が好ましく用いられ、そのようなポリエステル繊維を用いることによって、平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である、目的とする不織布を円滑に得ることができる。

ここで、本明細書でいう複屈折(Δn)とは、以下の実施例の項にも記載するように、ナトリウム光源を用いて、偏光顕微鏡の光路にベレック(Berek)のコンペンセーターを挿入し、 α -ブロムナフタリン中で測定して求めた値をいう。

ポリエステル繊維の複屈折(Δn)が0.170未満であると、および/または熱収縮応力(200°C)が0.10g/d未満であると、平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上の不織布が得られにくくなる。また、該ポリエステル繊維の熱収縮応力(200°C)が0.60g/dを超える場合には、不織布を製造する際の抄造時やその後の加熱加圧処理時に、ウエブの収縮が大きくなつて、地合の低下が生じ易くなり、甚だしい場合はウエブの切断などが発生することもある。

衣料用に用いられるポリエステル繊維は、一般に、その複屈折(Δn)が0.170未満で且つ熱収縮応力(200°C)が0.08g/d未満であり、このポリエステル繊維から製造した不織布は弾性率が低い。

また、産業資材用として用いられるポリエステル繊維では、ミシン糸、ルーフィング材、ロープ等の高強力を要するものの場合は、その複屈折(Δn)が0.170を超すものも知られているが、その熱収縮応力(200°C)はいずれも0.10g/d未満であり、そのようなポリエステル繊維から製造した不織布はやはり弾性率が低く、平均裂断長(5%伸長時)が4.00km以上にならず、半透膜支持体用の不織布には適さない。また、セール帆布、はえ縄などの特殊漁網などに用いられるポリエステル繊維ではその熱収縮応力(200°C)が0.10g/dを超えるものもあるが、複屈折(Δn)が0.170よりも大幅に低く、やはり半透膜支持体用の不織布の製造には適さない。

したがって、本発明の半透膜支持体用の不織布における主体纖維として用いられるポリエステル纖維は、従来一般に用いられているポリエステル纖維とは大きく異なるものである。

本発明では、半透膜支持体用の不織布における主体纖維として、複屈折(Δn)が0.170以上であり、かつ熱収縮応力(200°C)が0.10~0.60g/dであるポリエステル纖維であればいずれも好ましく用いられる。そのうちでも、そのようなポリエステル纖維は、脂肪族ジオール単位と芳香族ジカルボン酸単位から主としてなるポリ(アルキレンアリレート)を用いることによって円滑に得ることができる。

そして、上記したポリ(アルキレンアリレート)纖維としては、エチレングリコール単位および／または1,4-ブタンジオール単位からなるジオール単位と、テレフタル酸単位および／またはナフタレンジカルボン酸単位からなるジカルボン酸単位より主としてなるポリ(アルキレンアリレート)から形成された纖維がより好ましく用いられる。具体例としては、ポリエチレンテレフタレート纖維、ポリエチレンナフタレート纖維、ポリブチレンテレフタレート纖維およびポリブチレンナフタレート纖維を挙げることができ、これらのポリ(アルキレンアリレート)纖維は単独で使用してもまたは2種以上を併用してもよい。また、それらのポリ(アルキレンアリレート)纖維は、前記した物性を満たすものである限りは、場合により約20モル%以下の他の共重合成分に由来する構造単位を有していてもよい。

半透膜支持体用の不織布を構成する主体纖維であるポリエステル纖維(以下「ポリエステル主体纖維」ということがある)は、その平均単纖維纖度が1.0~8.0デニール、好ましくは1.0~6.5デニール、より好ましくは、1.2~6.0デニールであることが望ましい。前記した平均単纖維纖度を有するポリエステル纖維を用いる場合は、ポリエステル纖維が比較的細デニールであることから、不織布に充分な強度を保持しながら、上記した0.2~10.0cc/cm²・秒の通気度を有し且つ表面の平滑性に優れる不織布を円滑に得ることができる。

それに対して、ポリエステル主体纖維の平均単纖維纖度が1.0デニール未満

である場合は、高弾性率を有する不織布を得ようとするとその通気度が $0.2 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 未満と低くなり易く、一方 8.0 デニール を超えるものを用いるとそれにより得られる不織布の通気度が $10 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ を超えたり、比較的大きな空隙を有するようになり、いずれの場合も濾過機能に優れる半透膜を支持体上に形成することが困難になる。

また、ポリエステル主体繊維は、その繊維長(カット長)が $3 \sim 20 \text{ mm}$ であることが、半透膜支持体用の不織布の強度、抄造に用いる原液中での繊維の分散性、得られる不織布の地合などの点から好ましい。

また、ポリエステル主体繊維は、その断面形状が円形であっても、または異形であってもよく、異形断面繊維の場合は、例えば、楕円形、三角形、四角形、五角形以上の多角形、T字形、十字形、多葉形、偏平形、ドッグボーン形などの任意の断面形状にすることができる。

さらに、ポリエステル主体繊維は、その特性を損なわない限り、場合によっては、芯鞘型、海島型、サイドバイサイド型などの複合繊維であってもよい。

また、ポリエステル主体繊維は、上記した特性を損なわない範囲で、必要に応じて、他のポリマー(例えばポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂など)、酸化チタン、カオリン、シリカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの添加剤の1種または2種以上を含有してもよい。

そして、複屈折(Δn)が 0.170 以上であり且つ 200°C における熱収縮応力が $0.10 \sim 0.60 \text{ g/d}$ であるポリエステル繊維、特にそれらの特性を有し且つ平均単繊維織度が $1.0 \sim 8.0 \text{ デニール}$ あるポリエステル繊維、とりわけポリ(アルキレンアリレート)繊維からなるそのような繊維を主体繊維として用いて不織布を形成することによって、坪量が低く、極めて細かい空隙が不織布全体に均一に多数分散していて半透膜の付着性が極めて良好であり、しかも表面平滑性に優れる、平均裂断長(5%伸長時)が 4.0 km 以上で且つ通気度が $0.2 \sim 1.0 \text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ の本発明の半透膜支持体用の不織布を円滑に得ることができ、

そのような支持体上には濾過面積の大きな半透膜を形成させることができる。

半透膜支持体用の不織布に使用するポリエステル主体纖維の製造法は何ら限定されるものではないが、例えば、固有粘度が0.5～0.8dl/gのポリエステル[好ましくは上記したポリ(アルキレンアリレート)]を用いて、溶融紡糸した後、温水浴中で延伸し、引き続いて緊張熱処理および/または弛緩熱処理を行い、所定の長さに切断することによって製造することができる。その際の溶融紡糸条件、延伸条件(延伸倍率、延伸温度など)、熱処理条件(熱処理温度、熱処理時間、熱処理時の張力など)、巻き取り条件などは、使用するポリエステルの種類や固有粘度などに応じて適当なものを選んで行えばよい。

何ら限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート纖維の場合は、紡糸温度275～300°C、引き取り速度500～1000m/分の条件下に溶融紡糸し、それにより得られる纖維を70～85°Cの温度で延伸倍率4.8～5.5の条件下に延伸処理を行った後、温度140～210°Cで0.99～1.01倍程度の条件下に緊張熱処理し、次いで60～140°Cで弛緩熱処理する(例えばフリーの金網製ベルト上にトウを垂直に立ててのせてゆっくりと熱風ドライヤー中を移送させる)ことによって、本発明で使用するポリエチレンテレフタレート纖維を得ることができる。

また、例えばポリブチレンナフタレート纖維の場合は、紡糸温度270～295°C、引き取り速度500～1000m/分の条件下に溶融紡糸し、それにより得られる纖維を70～85°Cの温度で延伸倍率4.8～5.5の条件下に延伸処理し、次いでポリエチレンテレフタレート纖維の場合と同様の条件下に緊張熱処理および弛緩熱処理を行うことによって、本発明で使用するポリブチレンナフタレート纖維を得ることができる。

上記の場合に、延伸処理は1段で行ってもまたは2段で行ってもよく、2段で行う場合は第1段の延伸温度を75～80°C、延伸倍率を4.6～4.8程度とし、第2段の延伸温度を80～85°C、延伸倍率を1.10～1.15程度とするのが好ましい。延伸処理を2段で行う方が工程が安定するので好ましい。

そして、上記した一連の工程を採用する場合に、最終工程である熱処理工程

(緊張熱処理および/または弛緩熱処理)における条件を調整することによって、複屈折(Δn)が0.170以上で且つ熱収縮応力(200°C)が0.10~0.60g/dである目的とするポリエステル繊維を円滑に得ることができる。

上記したポリエステル主体繊維を用いて半透膜支持体用の不織布を製造するに当たっては、不織布における繊維間の結合を強固で良好なものにして力学的特性に優れる不織布を得るために、また表面平滑性に優れる不織布を得るために、さらに不織布の製造を容易にするために、ポリエステル主体繊維と共に熱融着性バインダー繊維を併用して不織布を製造することが好ましい。

その場合のバインダー繊維としては、ポリエステル主体繊維よりも低温で軟化し、且つ平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である不織布を形成し得る熱可塑性繊維であればいずれも使用でき、特に制限されず、例えば、ポリエステル系熱融着性繊維、ポリアミド系熱融着性繊維、ポリオレフィン系熱融着性繊維などを用いることができる。それらのうちでも、ポリエステル系熱融着性繊維が、ポリエステル主体繊維との親和性、得られる不織布の半透膜支持体としての性能などの点から、バインダー繊維として好ましく用いられる。

ポリエステル系熱融着性バインダー繊維としては、例えば、未延伸ポリエステル繊維、低融点ポリエステル繊維、低融点ポリエステルと通常のポリエステルとを低融点ポリエステルが繊維表面の少なくとも一部に存在するようにして形成した芯鞘型、サイドバイサイド型、海島型などの複合繊維を挙げることができる。ポリエステル系熱融着性バインダー繊維は1種類のみを使用しても、または2種類以上を併用してもよい。

その場合の低融点ポリエステル繊維または低融点ポリエステルとしては、例えば、共重合や溶融混合などによって低融点化したものを使用することができる。

また、ポリエステル系熱融着性バインダー繊維としては、複屈折(Δn)が0.05以下で、比重が1.335~1.360の範囲のものが繊維間の接着能に優れていることから好ましく用いられる。

不織布を形成する際のポリエステル主体繊維:熱融着性バインダー繊維の割合

は、70:30～30:70の重量比であることが好ましく、65:35～45:55の重量比であることがより好ましい。

ポリエステル主体纖維と熱融着性バインダー纖維の合計重量に基づいて、ポリエステル主体纖維の割合が30重量%未満であると、平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2～10.0cc/cm²である不織布が得られにくくなり、一方70重量%を超えると不織布を構成する纖維間に接着不良が生じて、毛羽立ちや寸法安定性の低下などが発生し易くなる。

半透膜支持体用の不織布の製造に当たっては、上記したポリエステル主体纖維と熱融着性バインダー纖維を、好ましくは上記したように70:30～30:70の重量比で用いて、乾式法または湿式法によって不織布を製造することができるが、湿式抄造法が好ましく用いられる。湿式抄造法による場合は、ポリエステル主体纖維と熱融着性バインダー纖維が均一に混合、分散している水性スラリーを調製した後、常法に従って湿式抄造する方法が好ましく用いられる。水性スラリーにおける固形分濃度は特に制限されず通常の湿式抄造の場合と同程度の固形分濃度にすればよく、一般には、最終固形分濃度が約0.01～0.5重量%程度の水性スラリーが好ましく用いられる。

また、水性スラリーの調製に当たっては、ポリエステル主体纖維および熱融着性バインダー纖維などの分散性を高めたり、得られる不織布の性能の向上などのために、親水剤、分散助剤、消泡剤、帯電防止剤、離型剤、撥水剤、抗菌・殺菌剤などの1種または2種を紙料中に添加してもよい。

さらに、必要に応じて、本発明の目的の妨げにならない範囲で、上記した成分以外の他の成分、例えば他のポリマー纖維やポリマーバインダーなどを少量併用してもよい。

次に、上記で調製した水性スラリーを用いて湿式抄造を行うが、抄造方法および抄造装置は特に制限されず、湿式抄造において従来から採用されている方法および装置のいずれもが使用でき、例えば、長網抄紙機、短網抄紙機、円網抄紙機などの1台または2台以上を用いて行うことができ、2台以上の抄紙機による抄合せを行った場合には抄造むらの一層低減された抄上げウェブ(抄造ウェブ)が得

られる。

上記により得られる抄造ウエブを単層状態で加熱加圧処理するか、或いは該抄造ウエブ同士を複数枚積層するか又は該抄造ウエブと他の繊維ウエブとを積層して積層ウエブの形態にした状態で加熱加圧処理して、熱融着性バインダー繊維を溶融させて繊維間の結合・一体化を行うことによって目的とする半透膜支持体用の不織布を製造する。

或いは、上記とは別 の方法として、上記により得られる単層の抄造ウエブを加熱加圧処理して熱融着性バインダー繊維を溶融させて繊維同士を結合させた後、それに上記と同じ加熱加圧処理を施す前の単層の抄造ウエブまたは他の繊維ウエブを積層して、必要に応じて加熱加圧処理を行って半透膜支持体用の不織布を製造する方法を採用してもよい。

複数枚の抄造ウエブを重ね合わせて加熱加圧を行う場合に、同種のウエブを用いて行うと一体化された不織布の均一性が増し、また異種のウエブを用いて行うと厚み方向に密度差やその他の物性差を有する不織布を得ることができ、半透膜の用途や種類などに応じて、それらのうちの適当なものを選択すればよい。

また、複数枚の抄造ウエブを重ね合わせて加熱加圧してなる不織布においては、場合によっては、複屈折(Δn)が0.170未満であったりおよび／または熱収縮応力(200°C)が0.10～0.60g/dの範囲から外れる繊維を用いて形成したウエブを一部使用することも可能である。

不織布を製造する際の加熱加圧処理時の温度および圧力は、抄造ウエブの種類、重ね合わせ方法、不織布からなる半透膜支持体に求められる性能などに応じて調節可能であるが、一般には、150～260°C、好ましくは200～240°Cの温度、50～150kg/cm、好ましくは80～120kg/cmの線圧が採用される。

また、加熱加圧処理に用いる熱プレス装置の種類などは特に制限されず、従来から汎用されているものを使用することができ、例えば、対になった加熱金属ロールからなるカレンダー装置、加熱金属ロールと弾性ロールの組み合わせによるカレンダー装置などを使用することができる。また、加熱プレス装置の前後に予熱装置および／または冷却装置を配置しておいてもよい。

そして、例えば加熱ロールと弾性ロールの組み合わせよりなるカレンダー装置を使用する場合は、表裏2回通しによる加熱加圧処理を行うことが、不織布の両面の毛羽立ち防止、表裏平滑性の均等化などの点から好ましい。その場合に、2回目の加熱加工処理の温度や圧力条件は1回目の処理と同じであってもまたは異なっていてもよい。

上記により、平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である不織布よりなる本発明の半透膜支持体が得られる。かかる半透膜支持体は、従来の半透膜支持体に比べて、高弾性率であって寸法安定性に優れている。しかも、同一通気度にした場合に、従来の半透膜支持体に比べて、多数の細孔を有し、且つ表面平滑性に優れている。そのため、その半透膜支持体は、支持体上に形成される半透膜との接着性に優れていて半透膜の剥離や破損が生じず、高圧濾過などに用いた場合にも支持体の寸法変化が生じず、膜の剥離や破損などが発生せず、濾過速度が大きくても膜を安定して支持することができ、凹凸のない均一で平滑な膜を形成することができ、製膜液の裏抜けが生じずピンホールのない膜を形成することができるという種々の優れた特性を備えている。

そして、上記した優れた特性を有する本発明の半透膜支持体は、例えば、超純水製造用フィルター、海水淡水化フィルター、工業用または家庭用の廃水浄化フィルター、血液精製フィルター、食品の濃縮フィルターなどのような液体処理用フィルター、酸素濃縮装置などにおける気体用フィルターなどのような種々の半透膜装置における支持体として極めて有効に使用することができる。

また、場合によっては、半透膜のない支持体のみで、予備フィルターとして半透膜装置の前に配置して使用することも可能である。

本発明の半透膜支持体上に半透性の膜を形成して支持体付きの半透膜を形成するに当たっては、不織布などの多孔質支持体上に半透膜を形成させる従来既知の方法のいずれもが採用でき、何ら限定されない。また、半透膜の形成に用いられる製膜用の重合体の種類や、製膜液の種類や内容、製膜液の支持体上の施し方、支持体上に施された製膜液からの膜の形成方法なども何ら制限されない。何ら限

定されるものではないが、例えば、本発明の半透膜支持体上に高分子を溶解または分散させた製膜液を流延やその他の方法で施した後に、凝固や乾燥を行って半透性の高分子膜を形成させることによって、上記した不織布よりなる支持体と半透性の膜からなる本発明の半透膜を得ることができる。

実施例

以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において、ポリエステルの固有粘度、ポリエス テル繊維の複屈折(Δn)および熱収縮応力(200°C)、並びに不織布(半透膜支持体)の平均裂断長(5%伸長時)、通気度、表面平滑度およびポアサイズは次のようにして求めた。また、以下の例において、%は特に断らない限り、重量%を意味する。

ポリエステルの固有粘度[η]

ポリエステルチップを0-クロロフェノールに0.5%の濃度になるように溶解して得た溶液を、30°Cの恒温槽中で、ウベローデ型粘度計を用いてその相対粘度(濃度0.5%)、さらに比粘度を求めた後、予め作成しておいた比粘度-濃度関係グラフより固有粘度を外挿換算して求めた(単位:dl/g)。

ポリエステル繊維の複屈折(Δn)

ナトリウム光源を用いて、偏光顕微鏡の光路にベレック(Berek)のコンペンセーターを挿入し、温度20°C、相対湿度65%の条件下にα-ブロムナフタリン中で測定して求めた(無単位)。

ポリエステル繊維の熱収縮応力(200°C)

切断する前のポリエステルトウから125デニールとなるように単繊維をサンプリングする。この125デニールの繊維束を熱収縮応力測定器(カネボウエンジニアリング社製「KE-II型」)の上下のフック(間隔約5cm)に掛けた後、繊維束を結び、250デニールの繊維束とする。次いで、該250デニールの繊維束に15gの初荷重を掛け、300°C/120秒の昇温速度で繊維が溶断するまで昇温し、200°Cにおける繊維の熱収縮応力を求めた(単位:g/デニール)。

不織布(半透膜支持体)の平均裂断長(5%伸長時)

下記の各例で得られた不織布から縦×横 = 15mm×200mmの試験片を採取し、その試験片を用いて、JIS P 8113(1976)に準拠して、その縦方向および横方向の引張強さを測定し、その5%伸長に対応する引張強さから裂断長を求めた。次いで、縦方向と横方向の裂断長の平均値[(縦方向の5%裂断長+横方向の5%裂断長)/2]を求めて、不織布の平均裂断長(5%伸長時)とした(単位:km)。この平均裂断長(5%伸長時)は不織布の寸法安定性の指標であり、その値が大きいほど寸法安定性が高いことを意味する。

不織布(半透膜支持体)の通気度

下記の各例で得られた不織布から縦×横 = 200mm×300mmの試験片を採取し、その試験片を用いて、JIS L 1079(1966)に準拠して、フジール形試験機を用いて通気度を測定した(単位:cc/cm²・秒)。

不織布(半透膜支持体)の表面平滑度

下記の各例で得られた不織布を用いて、ベック試験器を使用して、JIS P 8119(1976)に準拠して表面平滑度を測定した(単位:秒)。

不織布(半透膜支持体)におけるポアサイズ

下記の各例で得られた不織布を用いて、JIS K 3832(1990)「精密ろ過膜エレメント及びモジュールのバブルポイント試験方法」に付記されている「解説」(7~10頁)に従い、不織布のポアサイズ(最大孔径)を測定した(単位:μm)。不織布におけるポアサイズ(最大孔径)の大小は、通気度が同水準のときに、細かい孔の数が多いか否かの指標となる。

実施例1~5および比較例1~3

(1) 固有粘度が0.64dl/gのポリエチレンテレフタレート(PET)チップを300°Cで溶融し、600個の丸孔を有する紡糸口金を通して285°Cで吐出し、565m/minの速度で引き取り、単纖維纖度が9.1デニールの未延伸糸を製造した。

(2) 上記(1)で得られた未延伸糸を引き揃えて65万デニールのトウとし、温水浴槽(温度75~85°C)中で、下記の表1に示す延伸倍率で2段延伸した後、下記の表1に示す条件下に緊張熱処理および他の弛緩熱処理を行って、下記の表

1に示す複屈折(Δn)および熱収縮応力(200°C)を有する、平均単纖維纖度が1.8~2.1である延伸ポリエチル纖維をそれぞれ製造し、それを長さ10mmに切断して、捲縮のない延伸P E T短纖維を得た。なお、前記の弛緩熱処理は所定温度で緊張熱処理(熱ローラー方式)したものを引き続いてフリーの状態で約30分間熱風乾燥して実施した。

(3) 上記(2)で得られた延伸P E T短纖維60重量部と、P E T未延伸短纖維[複屈折(Δn)0.012、単纖維纖度1.1デニール、纖維長5mm、比重1.340、断面円形、捲縮なし]40重量部とをパルパーに投入し、水中で充分な混合および分散を行って、纖維濃度0.05%の水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機に送り、抄造後にヤンキードライヤー(120°C)で乾燥して巻き取って、抄上げウエブを製造した(坪量72g/m²)。

(4) 上記(3)で得られた抄上げウエブを金属ロール/コットンロール組み合わせの熱カレンダー加工機に、金属ロール設定温度230°C、線圧80kg/cm、加工速度10m/分の条件下に、まず裏側(抄造時にヤンキードライヤー非接触面)が金属ロールに接するようにして通過させ、次いで同一加工条件下に今度は表側が金属ロールに接するようにして通過させて、両面をカレンダー加工したP E T不織布を製造した。これにより得られた不織布の坪量は72~74g/m²であった。

(5) 上記(4)で得られた不織布の平均裂断長(5%伸長時)および通気度を上記した方法で求めたところ、下記の表1に示すとおりであった。

表1

	ポリエスチル繊維				不織布の物性	
	延伸倍率 (倍)	熱処理温度(℃) 緊張時／弛緩時	複屈折 (△n)	熱収縮応力 (200℃) (g/d)	平均裂断長 (5%伸長時) (km)	通気度 (cc/cm ² ・秒)
実施例1	5.0	140/120	0.175	0.10	4.3	1.0
実施例2	5.0	160/120	0.181	0.12	4.9	1.3
実施例3	5.0	200/70	0.196	0.27	5.7	1.7
実施例4	5.0	180/70	0.192	0.40	6.1	2.2
実施例5	5.2	180/70	0.198	0.55	6.3	2.8
比較例1	4.5	180/70	0.176	0.08	3.4	0.1
比較例2	4.1	180/120	0.155	0.12	3.6	0.2
比較例3	5.3	200/70	0.201	0.66	耳部でウェブの切断多発 ¹⁾	

¹⁾カレンダー加工時にウェブの耳部で切断が多発し、巻き取り可能な不織布製品の製造ができなかった。

上記の表1の結果から、合成繊維による不織布では、天然の木材パルプによる紙などと異なり、繊維製造時の熱処理条件によってその性能が大きく変化すること、そして特定の複屈折(△n)および熱収縮応力(200℃)を有するポリエスチル繊維、特に複屈折(△n)が0.170以上で且つ熱収縮応力(200℃)が0.10～0.60g/dの範囲にあるポリエスチル繊維を用いることによって、目的とする平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2～10.0cc/cmである半透膜支持体用の不織布が円滑に得られることがわかる。

実施例6～10

(1) 固有粘度が0.64dl/gのPETチップを300℃で溶融し、実施例1の(1)と同じような操作を行って、単繊維直径が17.8デニールの未延伸糸を製造した。

(2) 上記(1)で得られた未延伸糸を引き揃えて65万デニールのトウとし、実

施例1の(2)と同じようにして、温水浴槽(温度75~85°C)中で、下記の表2に示す延伸倍率で2段延伸した後、下記の表2に示す条件下に緊張熱処理および弛緩熱処理を行って、下記の表2に示す複屈折(Δn)および熱収縮応力(200°C)を有する、平均単纖維纖度が3.8~4.2である延伸ポリエチル纖維をそれぞれ製造し、それを長さ10mmに切断して、捲縮のない延伸PET短纖維を得た。

(3) 上記(2)で得られた延伸PET短纖維55重量部と、実施例1の(3)で用いたのと同じPET未延伸短纖維45重量部とをパルパーに投入し、実施例1の(3)と同様の操作を行って、抄上げウェブ(以下「抄上げウェブA」という)を製造した(坪量51g/m²)。

(4) 上記(1)とは別に、上記(1)と同様の操作を行って平均単纖維纖度が6.2デニールの未延伸ポリエチル糸を製造し、その未延伸糸を引き揃えて65万デニールのトウとし、温水浴槽(温度75~85°C)中で、下記の表2に示す延伸倍率で2段延伸した後、下記の表2に示す条件下に緊張熱処理および弛緩熱処理を行って、下記の表2に示す複屈折(Δn)および熱収縮応力(200°C)を有する、平均単纖維纖度が1.2~1.4である延伸ポリエチル纖維をそれぞれ製造し、それを長さ5mmに切断して、捲縮のない延伸PET短纖維を得た。

(5) 上記(4)で得られた延伸PET短纖維55重量部と、実施例1の(3)で用いたのと同じPET未延伸短纖維45重量部とをパルパーに投入し、実施例1の(3)と同様の操作を行って、抄上げウェブ(以下「抄上げウェブB」という)を製造した(坪量51g/m²)。

(6) 上記(3)で得られた抄上げウェブAと上記(5)で得られた抄上げウェブBを一層ずつ重ね合わせて、実施例1の(4)と同様にして、金属ロール/コットンロール組み合わせの熱カレンダー加工機で表裏両面の熱加工を行い、坪量が102~104g/m²の不織布を製造した。

(7) 上記(6)で得られた不織布の平均裂断長(5%伸長時)および通気度を上記した方法で求めたところ、下記の表2に示すとおりであった。

表2

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
【抄上げウエブA】					
○P E T主体繊維					
延伸倍率(倍)	5.1	5.1	5.2	5.2	5.3
熱処理温度(°C)					
緊張処理	160	180	180	200	200
弛緩処理	120	70	120	70	70
複屈折(Δn)	0.180	0.194	0.184	0.198	0.205
熱収縮応力(g/d) ¹⁾	0.13	0.32	0.26	0.44	0.56
【抄上げウエブB】					
○P E T主体繊維					
延伸倍率(倍)	5.0	5.0	5.0	5.1	4.5
熱処理温度(°C)					
緊張処理	160	180	180	200	180
弛緩処理	120	70	120	70	120
複屈折(Δn)	0.181	0.192	0.188	0.202	0.166
熱収縮応力(g/d) ¹⁾	0.17	0.25	0.35	0.57	0.08
【積層不織布物性】					
平均裂断長(km) ²⁾	5.6	7.4	6.5	7.6	4.3
通気度(cc/cm ² ・秒)	2.3	3.4	2.5	4.1	2.8

¹⁾ 热収縮応力(200°C)

²⁾ 平均裂断長(5%伸長時)

上記の表2の結果から、抄上げウエブを複数積層して加熱加圧して不織布を製造するに当たって、複屈折(Δn)が0.170以上で且つ熱収縮応力(200°C)が0.10~0.60g/dの範囲にあるポリエステル繊維を用いて形成された抄上げウエブを少なくとも1層用いて加熱加圧して不織布を製造した場合には、複

屈折(Δn)が0.170以上で且つ熱収縮応力(200°C)が0.10~0.60g/dの範囲にあるという条件から外れるポリエステル繊維を用いて形成された抄上げウェブを併用した場合であっても(実施例10)、複屈折(Δn)が0.170以上で且つ熱収縮応力(200°C)が0.10~0.60g/dの範囲にあるポリエステル繊維を用いて形成された抄上げウェブのみを複数積層して加熱加圧して不織布を製造した場合(実施例6~9)と同様に、目的とする平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である半透膜支持体用の不織布が円滑に得られることがわかる。

実施例11

(1) 紡糸工程で溶融ポリマーの吐出量を変えて、実施例1の(1)と同じような操作を行って未延伸糸を製造し、この未延伸糸を引き揃えて65万デニールのトウとし、実施例1の(2)と同じようにして、温水浴槽(温度75~85°C)中で、下記の表3に示す延伸倍率で2段延伸した後、下記の表3に示す条件下に緊張熱処理および弛緩熱処理を行って、下記の表3に示す複屈折(Δn)、熱収縮応力(200°C)および単繊維繊度を有する延伸ポリエステル繊維をそれぞれ製造し、それを長さ10mmに切断して、捲縮のない延伸PET短繊維を得た。

(2) 上記(1)で得られた延伸PET短繊維60重量部と、実施例1の(3)で用いたのと同じPET未延伸短繊維40重量部とをパルバーに投入し、実施例1の(3)と同様の操作を行って、抄上げウェブを製造した後、実施例1の(4)と同様にして、金属ロール/コットンロール組み合わせの熱カレンダー加工機で表裏両面の熱加工を行い、坪量が82~83g/m²の不織布を製造した。

(3) 上記(2)で得られた不織布の平均裂断長(5%伸長時)および通気度を上記した方法で求めたところ、下記の表3に示すとおりであった。

表3

実験番号	ポリエステル繊維					不織布の物性	
	延伸倍率	熱処理温度 緊張／弛緩 (°C)	単繊維 織度 (デニール)	複屈折 (△n)	熱収縮応力 (200°C) (g/d)	平均裂断長 (5%伸長時) (km)	通気度 (cc/cm ² ・秒)
	(倍)						
1	5.0	180/70	0.3	0.203	0.58	7.1	0.11
2	5.0	180/70	1.3	0.196	0.44	6.2	0.6
3	5.0	180/70	2.0	0.192	0.40	6.1	2.2
4	5.0	180/70	4.1	0.188	0.35	5.2	3.7
5	5.0	200/70	6.0	0.184	0.31	5.5	4.9
6	5.0	200/70	7.9	0.177	0.24	5.3	8.1
7	5.0	200/70	8.6	0.171	0.34	4.3	10.6

上記の表3の結果から、平均裂断長(5%伸長時)が4.0km以上で且つ通気度が0.2～10.0cc/cm²・秒である不織布を得るには、複屈折(△n)が0.170以上で、熱収縮応力(200°C)が0.10～0.60g/dの範囲で、且つ単繊維織度が1.0～8.0デニールのポリエステル繊維を用いることが好ましく、ポリエステル繊維の単繊維織度が1.0デニール未満であると不織布の通気度が0.2cc/cm²・秒よりも低くなり易く、一方8.0デニールを超えると不織布の通気度が10.0cc/cm²・秒を超えることがわかる。

実施例12～14および比較例4～5

(1) 固有粘度が0.62dl/gのポリエチレンナフタレート(PEN)チップを305°Cで溶融し、600個の丸孔を有する紡糸口金を通して288°Cで吐出し、565m/分の速度で引き取り、単繊維織度が9.2デニールの未延伸糸を製造した。

(2) 上記(1)で得られた未延伸糸を引き揃えて65万デニールのトウとし、温水浴槽(温度75～85°C)中で、下記の表4に示す延伸倍率で2段延伸した後、下記の表4に示す条件下に緊張熱処理および弛緩熱処理を行って、下記の表4に

示す複屈折(Δn)および熱収縮応力(200°C)を有する、平均単纖維纖度が1.

9~2.2である延伸ポリエステル纖維をそれぞれ製造し、それを長さ5mmに切断して、捲縮のない延伸P E T短纖維を得た。

(3) 上記(2)で得られた延伸P E N短纖維50重量部と、P E T未延伸短纖維[複屈折(Δn)0.016、単纖維纖度1.0デニール、纖維長5mm、比重1.342、断面円形、捲縮なし]50重量部とをパルパーに投入し、水中で充分な混合および分散を行って、纖維濃度0.05%の水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機に送り、抄造後にヤンキードライヤー(120°C)で乾燥して巻き取って、抄上げウェブを製造した(坪量88g/m²)。

(4) 上記(3)で得られた抄上げウェブを、実施例1の(4)と同様にして熱カレンダー加工機にて表裏両面を加工して、坪量が90~91g/m²のP E N纖維を主体纖維とする不織布を得た。

(5) 上記(4)で得られた不織布の平均裂断長(5%伸長時)および通気度を上記した方法で求めたところ、下記の表4に示すとおりである。

表4

	ポリエステル纖維				不織布の物性	
	延伸倍率 (倍)	熱処理温度(°C) 緊張時／弛緩時	複屈折 (Δn)	熱収縮応力 (200°C) (g/d)	平均裂断長 (5%伸長時) (km)	通気度 (cc/cm ² ・秒)
実施例12	5.2	180/120	0.185	0.15	6.1	1.2
実施例13	5.2	180/70	0.194	0.43	6.5	1.5
実施例14	5.2	200/70	0.192	0.44	7.6	1.4
比較例4	4.5	180/120	0.166	0.06	3.2	0.06
比較例5	5.4	200/70	0.204	0.71	耳部でウェブの切断多発 ¹⁾	

¹⁾カレンダー加工時にウェブの耳部で切断が多発し、巻き取り可能な不織布製品の製造ができなかった。

上記の表4の結果から、不織布を構成する主体纖維がP E N纖維の場合にも、

P E T 繊維の場合と同様の結果から得られることがわかる。

比較例 6 ~ 7

(1) 複屈折(Δn)0. 166 および熱収縮応力(200°C)0. 06 g/dのP E T 繊維(単纖維纖度6. 0デニール、纖維長10mm)25重量部、複屈折(Δn)0. 162 および複屈折(Δn)0. 05 g/dのP E T 繊維(単纖維纖度1. 5デニール、纖維長5mm)30重量部、並びに実施例1の(3)で用いたのと同じ未延伸ポリエスチル短纖維45重量部をパルパーに投入し、水中で充分な混合および分散を行って、纖維濃度0. 06%の水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機を送り、抄造後にヤンキードライヤー(120°C)で乾燥して巻き取って、抄上げウェブを製造した(坪量49g/m²)。

(2) 上記(1)で得られた抄上げウェブを2層に重ね合わせて、金属ロール/コットンロール組み合わせ式熱カレンダー加工機に、金属ロール温度230°C、線圧80kg/cm、加工速度10mm/分の条件下にまず片面を熱圧着し、次いで積層体を裏返して反対側の面を同じ条件で熱圧着するか(比較例6)、または金属ロール温度240°C、線圧150kg/cm、加工速度10mm/分の条件下に熱圧着して(比較例7)、坪量が102g/m²(比較例6)および坪量が104g/m²(比較例7)の不織布を得た。

(3) 上記(2)で得られた不織布の平均裂断長(5%伸長時)、通気度、表裏面の平滑度およびポアサイズを上記した方法で求めたところ、下記の表5に示すとおりであった。

(4) また、比較のために、前記した実施例6および実施例8で得られた不織布についても、その平均裂断長(5%伸長時)、通気度、表裏面の平滑度およびポアサイズを上記した方法で求めたところ、下記の表5に示すとおりであった。

なお、下記の表5においては、第1回目に熱カレンダー加工した面(第1回目に金属ロールと接触した面)を表とし、第2回目に熱カレンダー加工した面(第2回目に金属ロールと接触した面)を裏として、その表面平滑度を測定した。

表5

	坪量 (g/m ²)	通気度 (cc/cm ² ・秒)	平均裂断長 (5%伸長時) (km)	表面平滑度		ポアサイズ (μm)
				表 (秒)	裏 (秒)	
実施例6	104	2.3	5.6	22	18	42
実施例7	103	2.5	6.5	18	24	39
比較例6	102	2.6	3.7	9.6	8.6	66
比較例7	104	2.1	3.5	9.5	10.2	65

従来は、不織布の通気度と表面平滑度とは逆相関にあり、通気度を上げるために不織布の密度を下げるといその表面平滑度が低下し、一方表面平滑度を上げるために熱カレンダー加工時の加工条件を厳しくしたり細デニール繊維を使用すると通気度が下がるのが通弊であったが、上記の表5の結果から、本発明による場合は、通気度が高く且つ表面平滑度の高い不織布の提供が可能になったことが理解される。

しかも、上記の表5の結果から、本発明の不織布では、ポアサイズ(最大孔径)が小さく、微細な孔を多数不織布中に存在させることによってその通気度の向上が達成されていることがわかる。

請求の範囲

1. 5%伸長時の縦方向(MD)および横方向(CD)の裂断長の平均値が4.0 km以上であり且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である不織布からなることを特徴とする半透膜支持体。
2. 複屈折(Δn)が0.170以上であり且つ200°Cにおける熱収縮応力が0.10~0.60g/dであるポリエステル繊維を主体繊維とする不織布からなる請求項1の半透膜支持体。
3. 複屈折(Δn)が0.170以上、200°Cにおける熱収縮応力が0.10~0.60g/dおよび平均単繊維纖度が1.0~8.0デニールであるポリエステル繊維を主体繊維とし且つ該ポリエステル繊維の含量率が30~70重量%である不織布からなる請求項1または2の半透膜支持体。
4. 前記ポリエステル繊維が、エチレングリコール単位および/または1.4-ブタンジオール単位よりなるジオール単位と、テレフタル酸単位および/またはナフタレンジカルボン酸単位よりなるジカルボン酸単位から主としてなるポリ(アルキレンアリレート)繊維である請求項1~3のいずれか1項の半透膜支持体。
5. 半透膜支持体の製造方法であって、複屈折(Δn)が0.170以上であり且つ200°Cにおける熱収縮応力が0.10~0.60g/dであるポリエステル繊維と熱融着性バインダー繊維を70:30~30:70の重量比で含有する原料を用いて抄造を行って単層の抄造ウエブを形成した後、前記の単層の抄造ウエブをそのまま用いるか又は前記の抄造ウエブの層を少なくとも有する積層ウエブを形成して、前記の抄造ウエブまたは積層ウエブを加熱加圧処理して繊維同士を結合させるか;或いは前記の単層の抄造ウエブを加熱加圧処理して繊維同士を結合させた後にそれに前記単層の抄造ウエブまたは他の繊維ウエブを積層して加熱加圧処理を行って一体化させる、ことを特徴とする半透膜支持体の製造方法。
6. 热融着性バインダー繊維がポリエステル系繊維である請求項5の製造方法。
7. 請求項1~4のいずれか1項の半透膜支持体の一方の面に半透性の膜を形成してなる支持体付き半透膜。

8. 5%伸長時の縦方向(MD)および横方向(CD)の裂断長の平均値が4.0
km以上であり且つ通気度が0.2~10.0cc/cm²・秒である不織布。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B01D69/10, 71/48, D21H13/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B01D69/10, 71/48, D21H13/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

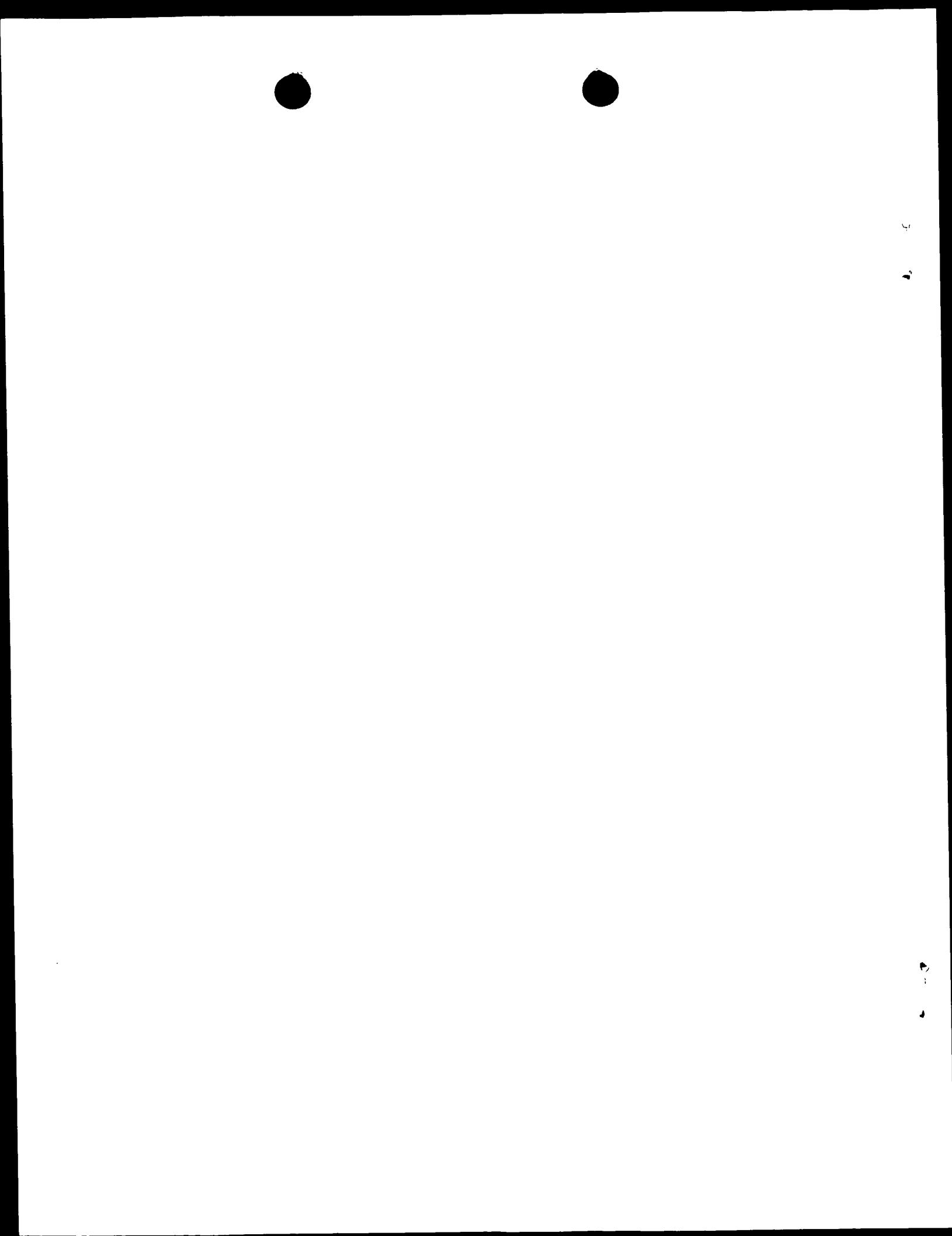
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-174849, A (Nitto Denko Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98) (Family: none)	1, 7, 8
A		2-6
A	JP, 2-269034, A (Millipore Corp.), 2 November, 1990 (02. 11. 90) & EP, 374605, A & US, 5037457, A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 November, 1998 (10. 11. 98)	Date of mailing of the international search report 24 November, 1998 (24. 11. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03594

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. B01D 69/10, 71/48, D21H 13/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. B01D 69/10, 71/48, D21H 13/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1998
日本国登録実用新案公報	1994-1998
日本国実用新案掲載公報	1996-1998

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-174849, A (日東電工株式会社) 30. 6月. 1998 (30. 06. 98),	1, 7, 8
A	ファミリーなし	2-6
A	JP, 2-269034, A (ミリポア・コーポレーション) 2. 11月. 1990 (02. 11. 90), & EP, 374605, A & US, 5037457, A	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 11. 98

国際調査報告の発送日

24.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

吉水純子

4D 7738

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

